



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 59 328 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
B 01 J 19/00
H 01 G 9/042
H 01 G 4/018

⑯ Aktenzeichen: 100 59 328.3
⑯ Anmeldestag: 29. 11. 2000
⑯ Offenlegungstag: 11. 7. 2002

⑦ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦ Erfinder:
Jermann, Frank, Dr., 81739 München, DE; Preu,
Gabriele, 81667 München, DE; Rouaux, Virginie,
85521 Ottobrunn, DE

⑥ Entgegenhaltungen:
DE 199 18 956 A1
DE 197 08 472 A1
DE 195 45 130 A1
WO 00 17 413 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren zum Herstellen einer strukturierten Materialbibliothek

⑥ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Materialbibliothek für Hochdurchsatzexperimente, insbesondere die Herstellung von Materialbibliotheken, bei denen eine hohe Dichte und eine definierte Oberfläche und Dicke des Materialkörpers in den einzelnen Bibliothekspunkten wichtig ist. Dazu wird mittels Siebdruck vorzugsweise eine Glaskeramik auf einem Pt/Si-Wafer erzeugt und in den so vorstrukturierten Reaktionsbereichen werden mittels einer Sol-Gel-Technik die Materialkörper in geeigneter Dichte und Dicke erzeugt.

DE 100 59 328 A 1

DE 100 59 328 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Materialbibliotheken mit Bereichen unterschiedlicher Materialzusammensetzung sowie hoher Dichte des jeweiligen Materials bei konstanter Geometrie.

[0002] Die Herstellung von Materialbibliotheken für Hochdurchsatzexperimente (HTE = High Throughput Experimentation) im Zusammenhang mit kombinatorischen Methoden zur Entdeckung und Optimierung neuer Funktionsmaterialien (kombinatorische Materialwissenschaften) ist an sich bekannt. Dazu werden auf unterschiedlichen Substraten Bereiche mit Materialien unterschiedlicher Zusammensetzungen erzeugt, wie zum Beispiel Werkstoffe für die elektronische und chemische Industrie, pharmazeutische Produkte, Polymere, etc. Mit dem HTE-Verfahren lassen sich eine Vielzahl von Materialproben gleichzeitig erzeugen, in einem Arbeitsgang vermessen und Auswerten. Beispiele für solche Verfahrensweisen sind unter anderem in der EP 0 992 281 A3 sowie der WO 00/23921 angegeben.

[0003] Die vorliegende Erfindung ist insbesondere mit der Herstellung von Materialbibliotheken befasst, bei denen eine hohe Dichte, eine definierte Oberfläche und Dicke des Materialkörpers in den einzelnen Bibliothekspunkten wichtig ist. Dies ist beispielsweise bei dielektrischen und magnetischen Materialien sowie bei Röntgenszintillatoren der Fall. Die messtechnisch zu erfassenden Eigenschaften hängen stark von der Dichte der Materialkörper und der Probengeometrie ab.

[0004] Zur Herstellung von dichten Schichten definierter Dicke und Oberfläche werden bisher praktisch ausschließlich RF-Sputter-Verfahren und gelegentlich Epitaxie-Verfahren, wie Laserverdampfung, eingesetzt. Diese Verfahren kommen im Allgemeinen ohne eine Strukturierung des Substratsmaterials aus, da keine Flüssigkeiten auftreten. Die Zusammensetzungsvariation auf der Bibliothek wird häufig durch Masken gesteuert. Diese Verfahrenstechniken erfordern komplexe Arbeitsschritte. Die Anschaffungs- und Instandhaltungskosten für das erforderliche Geräteequipment sind hoch.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Materialbibliotheken, insbesondere von Materialbibliotheken, bei denen eine hohe Dichte und eine definierte Oberfläche und Dicke des Materialkörpers in den einzelnen Bibliothekspunkten erforderlich ist, anzugeben, das schnell und kostengünstig durchführbar ist. Insbesondere soll die Materialbibliothek schnell verfügbar sein, damit eine sinnvolle Anwendung auch im Labormaßstab möglich ist. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer Materialbibliothek für Hochdurchsatzexperimente mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Materialbibliotheken für Hochdurchsatzexperimente ist variabler als die bisherigen Methoden, insbesondere bezüglich der Anzahl verwendbarer chemischer Elemente und der Anzahl verschiedener, gleichzeitig auf einer Bibliothek nutzbarer Elemente. Die erfindungsgemäß verwendeten Sol-Gel-Reaktionen sind leichter auf Labormaßstab zu übertragen als beispielsweise die beim Sputtern ablaufenden Reaktionen. Es lassen sich relativ schnell Dünnschichten relativ hoher Dicke aufbringen. Die Methode ist im Vergleich zu anderen Methoden sehr kostengünstig.

[0007] Obwohl Sol-Gel-Bibliotheken bereits bekannt sind, fanden diese bisher nur in solchen Fällen Anwendung, bei denen es nicht auf ein dichtes Material mit geringer Porosität ankommt, wie zum Beispiel bei Katalyse- oder

Leuchtstoffbibliotheken. Die Strukturierung erfolgt in diesen Fällen meist durch die Verwendung von Mikroreaktor-Arrays (Katalyse) bzw. Vorbehandlung des Substrats, zum Beispiel Erzeugung hydrophiler und hydrophober Bereiche durch Ätzen. Die Reaktortechnologie, wie sie in der Katalyseforschung eingesetzt wird, ist jedoch sehr aufwendig und sehr teuer. Auch wird das Austesten der Materialeigenschaften erschwert, da Ätzstrukturierungen oder ähnliches zu keiner definierten Probengeometrie führen, vor allem wenn die Probenpunkte mehrfach beschichtet werden müssen, um dickere, dichte Schichten zu erreichen.

[0008] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Prekursoren in Solform auf die vorstrukturierte Substratoberfläche aufgebracht. Diese Sole verwandeln sich binnen kurzer Zeit durch eintretende Hydrolyse zu den entsprechenden Prekursorengegen. Das Auftragen kann von Hand mittels einer Pipette oder automatisiert durch einen Roboter erfolgen. Die organischen Reste der Gel-Prekursoren, das sind die für die Sbildung verwendeten Lösungsmittel, werden durch Aufheizen des Substrates ausgebrannt. Dazu verwendet man vorzugsweise einen schnellen Temperierprozess ("Rapid Thermal Annealing"-Prozess). Beim Ausbrennen der organischen Reste findet eine Kristallisation und damit Verdichtung des Materials statt.

[0009] Je nachdem wie dick die Schicht des auszubildenden Materialkörpers ist, kann der Schritt des Aufbringens der Prekursoren-Sole einmal oder mehrmals wiederholt werden, bis die gewünschte oder erforderliche Schichtdicke erreicht ist. Die maximale Schichtdicke ist kleiner als die Höhe der gedruckten Wandstrukturen. Durch diese Methode werden mögliche Risse in der vorhergehenden kristallisierten Schicht gefüllt und geglättet.

[0010] Das Substrat kann dann gegebenenfalls einem zusätzlichen Temperschritt bei höheren Temperaturen und falls erforderlich unter anderen Atmosphären, wie zum Beispiel Inertgas (Stickstoff, Argon etc.) oder auch einer reaktiven Atmosphäre, falls im Anwendungsfall erforderlich, durchgeführt werden.

[0011] Durch das Nachtempern kann eine weitere Glättung der Oberfläche sowie eine Verringerung des Porositätsgrades des erzeugten Materialkörpers erreicht werden.

[0012] Damit das Substrat gut benetzt wird, ist es gegebenenfalls vorteilhaft, ein Benetzungsmittel zur Anpassung einzusetzen. Trockenrisse vermeidet man, falls erforderlich, durch den Einsatz von Tensiden und von Weichmachern. Auf diese Art und Weise erhält man genau definierte Probengeometrien und glatte, rissfreie Oberflächen.

[0013] Als Substrat verwendet man sogenannte Silizium-Wafer, die vorzugsweise mit einer Platin-Elektrode versehen sind. Beim Aufdrucken der Keramikpaste mittels Siebdruck findet keine Reaktion zwischen dem Keramikmaterial und der Platin-Elektrode statt.

[0014] Wie im Anspruch 1 angegeben ist, wird die Strukturierung durch Aufdrucken bzw. Erzeugen einer Keramik auf dem Substrat, das bereits mit der Platin-Elektrode versehen ist, durchgeführt. Bevorzugt wird dabei eine Glaskeramik vorgesehen. Diese Strukturierung wird vorteilhaft in der Weise durchgeführt, dass Wandhöhen des resultierenden Rasters von 10 bis 15 µm entstehen. Dadurch ist eine Mehrfachbeschichtung des Rasters möglich, so dass geeignete Schichtdicken in den zu erzeugenden Materialkörpern erreicht werden können.

[0015] Im Folgenden wird zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung ein Ausführungsbeispiel zur Erzeugung einer Materialbibliothek mit Dielektrika angegeben.

[0016] Ziel ist die Herstellung einer Bibliothek, die die Messung der statischen Dielektrizitätskonstanten verschiedener $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ -Verbindungen erlaubt.

DE 100 59 328 A 1

3

[0017] Dazu wird zunächst ein platinbeschichtetes Silizium-Substrat mit Hilfe eines entsprechend bemessenen Siebs mit einer Glaskeramikpaste bedruckt, so dass sich ein Gittermuster mit quadratischen Reaktionsflächen von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ergibt. Der so vorbehandelte Wafer wird dann bei 5 750°C einige Stunden an Luft gesintert. Danach ist das Substrat bereits fertig strukturiert.

[0018] Mittels eines Pepitierrobotors werden die Prekursoren, nämlich Lösungen von Nb-n-Butoxid-, Ta-n-Butoxid- und AgNO_3 , auf einer Mikrotiterplatte in vorgewählten Zusammensetzungsbereichen gemischt. Die so vorbereiteten Sole werden auf die Reaktionsflächen, d. h. die Rasterflächen des Substrates übertragen. Es bilden sich Gele der Prekursoren durch die eintretende Hydrolyse aus. Das Substrat wird dann thermisch behandelt, um die organischen 10 Anteile zu entfernen und diese erste Schicht zu kristallisieren. Die thermische Behandlung wird durch sogenanntes "Rapid Thermal Annealing" vorgenommen.

[0019] Danach werden weitere Schichten aufgetragen und 20 thermisch behandelt bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Als Nächstes wird die Bibliothek zur Herstellung dichgesinterter Bibliothekselemente in oxidierender Atmosphäre bei 800°C nachgetempert. Die Elemente werden mit $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Platin-Gegenelektroden besputtert. Danach kann die fertige Bibliothek vermessen werden. 25

[0020] Die erfindungsgemäß hergestellten Materialbibliotheken eigneten sich insbesondere zur Erzeugung von Bibliotheken mit dielektrischen und magnetischen Materialien sowie für Röntgenszintillatoren. Für diese Anwendungsfälle ist stets eine hohe Dichte und geringe Porosität sowie eine 30 definierte Dicke und Oberfläche für eine zuverlässige Messung der Eigenschaften erforderlich.

[0021] Obwohl die Siebdrucktechnik von (Glas-)Keramikpasten sowie auch die Sol-Geltechnik zur Herstellung dünner Schichten, allerdings in Verbindung mit Spin-/Dip-/Spray-Coating-Verfahren, bekannt sind, führt die Kombination der Strukturierung der Substrate durch die Glaskeramik mittels Siebdrucktechnik mit der beschriebenen Sol-Gel-Beschichtungstechnik, die insbesondere ohne das Spin-Dip-Spray-Coating auskommt, überraschenderweise zum 35 Aufbau optimierter Materialkörper. Diese Technik erlaubt daher den Aufbau einer Materialbibliothek mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Proben bei vorgegebener Geometrie und geringer Porosität auf einem Substrat. 40

25

45

4.

zeichnet, dass die Strukturierung mit Wandhöhen des resultierenden Rasters von 10 bis $15 \mu\text{m}$ vorgenommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt d) das Substrat einem schnellen Temperierprozess unterwirft.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man gegebenenfalls ein zusätzliches Tempern des Substrates bei höheren Temperaturen und/oder in anderen Atmosphären, wie Inertgas oder einer reaktiven Atmosphäre, durchführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man vor dem Aufbringen der Prekursoren das Substrat mit einem Benzinmittel behandelt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Ausbildung der Materialkörper gegebenenfalls Tenside und/oder Weichmacher zusetzt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Substrat einen Pt/Si-Wafer einsetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Materialbibliothek für Hochdurchsatzexperimente mit den folgenden Schritten

50

- Strukturieren eines Substrates mittels Siebdruck zur Erzeugung einer festen Geometrie,
- Aufbringen von Prekursoren-Solen verschiedener Zusammensetzungen in die vorstrukturierten Reaktionsbereiche,
- Ausbildung von Gelen durch Hydrolyse der Sole,
- Aufheizen des Substrates zum Ausbrennen organischer Reste der Sol-Gel-Prekursoren und zur Kristallisation,
- gegebenenfalls Wiederholen von Schritt b) bis eine gewünschte Schichtdicke in den vorstrukturierten Reaktionsbereichen erreicht ist.

55

60

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturierung durch Aufbringen einer Keramik, insbesondere einer Glaskeramik durchgeführt wird.

65

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-